

[HOME](#) [PATENTWEB](#) [TRADEMARKWEB](#) [WHAT'S NEW](#) [PRODUCTS&SERVICES](#) [ABOUT MICROPATENT](#)

Search



List



First



Prev



Next



Last

MicroPatent's Patent Index Database: Record 4 of 6 [Individual Record of JP8305083A]

[Order This Patent](#)[Family Member\(s\)](#)JP8305083A ☐ 19961122 [FullText](#)**Title:** (ENG) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING FULL-COLOR TONER, ITS PRODUCTION AND FULL-COLOR IMAGE FORMING METHOD**Abstract:** (ENG)

**PURPOSE:** To provide an electrostatic charge image developing full- color toner used for a heat roller fixing method such as an electrophotographic method and an electrostatic printing method, and to provide the production method of the toner and a full-color image forming method.

**CONSTITUTION:** This electrostatic charge image developing color toner consists of a binder resin and a coloring agent. The binder resin contains such a polyester resin that essentially consists of ethoxybisphenol diols and proboxy bisphenol diols and aromatic dicarboxylic acid or its anhydride or its ester as the main monomer component and contains alkyl succinic acid or its anhydride or its ester and alkenyl succinic acid or its anhydride or its ester by 7-25mol% of the whole monomer amt. The coloring agent is a melt-flushing pigment prepared from a water-contg. paste of org. pigment and a polyester resin, or carbon black having 30-50nm primary particle size. The obtd. toner is used to form a full-color image by an electrophotographic method.

**Application Number:** JP 4988396 A**Application (Filing) Date:** 19960307**Priority Data:** JP 4988396 19960307 A X; JP 7244295 19950307 A X;**Inventor(s):** YAMAMOTO YASUO ; SAITO SUSUMU ; SUGIZAKI YUTAKA ; TORIGOE KAORU**Assignee/Applicant/Grantee:** FUJI XEROX CO LTD**Original IPC (1-7):** G03G009087; G03G00909

Search



List



First



Prev



Next



Last

Copyright © 2002, MicroPatent, LLC. The contents of this page are the property of MicroPatent LLC including without limitation all text, html, asp, javascript and xml. All rights herein are reserved to the owner and this page cannot be reproduced without the express permission of the owner.

【物件名】

刊行物5

刊行物5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-305083

(43) 公開日 平成8年(1996)11月22日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087		G 0 3 G 9/08	3 3 1
	9/09			3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平8-49883	(71) 出願人	000005498 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成8年(1996)3月7日	(72) 発明者	山本 保夫 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-72442	(72) 発明者	斉藤 達 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)3月7日	(72) 発明者	杉崎 裕 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁護士 渡部 剛 (外1名)

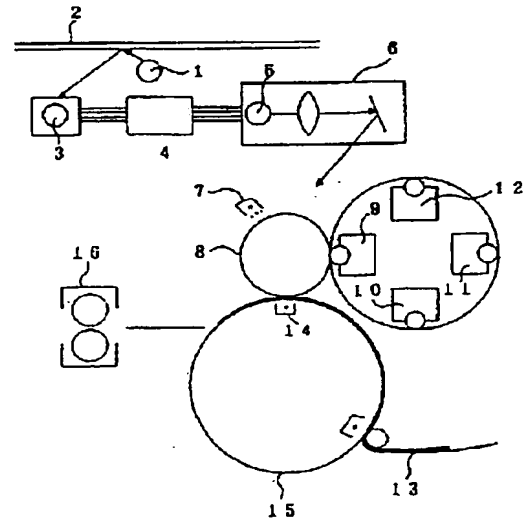
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用フルカラートナー、その製造方法およびフルカラー画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 電子写真法、静電印刷法等のヒートローラ定着法に用いる静電荷像現像用フルカラートナー、その製造方法およびフルカラー画像形成方法を提供する。

【解決手段】 結着樹脂と、着色剤を含有してなる静電荷像現像用カラートナーであって、結着樹脂が、エトキシ化ビスフェノール型ジオールおよびプロポキシ化ビスフェノール型ジオールと、芳香族ジカルボン酸またはその酸無水物もしくはそのエステルとを主モノマー成分とし、さらにアルキルコハク酸またはその酸無水物もしくはそのエステルおよびアルケニルコハク酸またはその酸無水物もしくはそのエステルから選択された少なくとも1種を全モノマー量の7ないし25モル%含有してなるポリエステル樹脂を含有し、着色剤が、有機顔料の含水ペーストと前記ポリエステル樹脂とより調製されたメルトフラッシング顔料、または一次粒子径30nm以上で50nm以下のカーボンブラックであることを特徴とする。これらのトナーを用い電子写真法によってフルカラー画像を形成する。



【添付書類】



(2)

特開平08-305083

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂と、カラー着色剤を含有してなる静電荷像現像用カラートナーにおいて、結着樹脂が、エトキシ化ビスフェノール型ジオールおよびプロポキシ化ビスフェノール型ジオールと、芳香族ジカルボン酸またはその酸無水物もしくはそのエステルとを主モノマー成分とし、さらにアルキルコハク酸またはその酸無水物もしくはそのエステルおよびアルケニルコハク酸またはその酸無水物もしくはそのエステルから選択された少なくとも1種を全モノマー量の7ないし25モル%含有してなるポリエステル樹脂を含有し、カラー着色剤が、有機顔料の含水ペーストと前記ポリエステル樹脂とより調製されたフラッシング顔料であることを特徴とする静電荷像現像用カラートナー。

【請求項2】 結着樹脂中に円形相当径0.3μm以上の顔料粒子を0.1%以下含有してなることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項3】 外部外添剤を含有することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項4】 外部外添剤が、湿式法により製造された酸化チタン粒子であることを特徴とする請求項3記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項5】 外部外添剤が、湿式法により製造されて酸化チタン粒子であり、かつその水溶性成分量が0.2重量%以下であることを特徴とする請求項4記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項6】 外部外添剤が表面処理剤により表面処理されてなることを特徴とする請求項4記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項7】 表面処理剤として、カップリング剤またはシリコンオイルが用いられることを特徴とする請求項6記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項8】 有機顔料と、エトキシ化ビスフェノール型ジオールおよびプロポキシ化ビスフェノール型ジオールと、芳香族ジカルボン酸またはその酸無水物もしくはそのエステルとを主モノマー成分とし、さらにアルキルコハク酸またはその酸無水物もしくはそのエステルおよびアルケニルコハク酸またはその酸無水物もしくはそのエステルから選択された少なくとも1種を全モノマー量の7ないし25モル%含有してなるポリエステル樹脂とを加熱・加圧型ニーダー中で加熱・溶解・混練を行ってフラッシング顔料を調製する工程、該フラッシング顔料と前記ポリエステル樹脂とを溶解・混練する工程、および形成される溶解混練物を粉砕・分級する工程を有することを特徴とする静電荷像現像用カラートナーの製造方法。

【請求項9】 加熱・加圧型ニーダー中での処理を、100ないし150℃の温度下で行うことを特徴とする請求項8記載の静電荷像現像用カラートナーの製造方法。

【請求項10】 結着樹脂と黑色着色剤を含有してなる

静電荷像現像用カラートナーにおいて、結着樹脂が、エトキシ化ビスフェノール型ジオールおよびプロポキシ化ビスフェノール型ジオールと、芳香族ジカルボン酸またはその酸無水物もしくはそのエステルとを主モノマー成分とし、さらにアルキルコハク酸またはその酸無水物もしくはそのエステルおよびアルケニルコハク酸またはその酸無水物もしくはそのエステルから選択された少なくとも1種を全モノマー量の7ないし25モル%含有してなるポリエステル樹脂を含有し、黑色着色剤が一次粒子径30nm以上で50nm以下のカーボンブラックであることを特徴とする静電荷像現像用黑色トナー。

【請求項11】 カラートナーを用いて静電荷像を現像して、少なくともシアンカラートナー像、マゼンタカラートナー像およびイエローカラートナー像を重ねて形成するフルカラー画像形成方法において、該カラートナーが、結着樹脂として、エトキシ化ビスフェノール型ジオールおよびプロポキシ化ビスフェノール型ジオールと、芳香族ジカルボン酸またはその酸無水物もしくはそのエステルとを主モノマー成分とし、さらにアルキルコハク酸またはその酸無水物もしくはそのエステルおよびアルケニルコハク酸またはその酸無水物もしくはそのエステルから選択された少なくとも1種を全モノマー量の7ないし25モル%含有してなるポリエステル樹脂を含有し、かつ、カラー着色剤として、有機顔料の含水ペーストと前記ポリエステル樹脂とより調製されたフラッシング顔料を含有するものであることを特徴とするフルカラー画像形成方法。

【請求項12】 カラートナーおよび黑色トナーを用いて静電荷像を現像して、シアンカラートナー像、マゼンタカラートナー像、イエローカラートナー像および黑色トナー像を重ねて形成するフルカラー画像形成方法において、該カラートナーが、結着樹脂として、エトキシ化ビスフェノール型ジオールおよびプロポキシ化ビスフェノール型ジオールと、芳香族ジカルボン酸またはその酸無水物もしくはそのエステルとを主モノマー成分とし、さらにアルキルコハク酸またはその酸無水物もしくはそのエステルおよびアルケニルコハク酸またはその酸無水物もしくはそのエステルから選択された少なくとも1種を全モノマー量の7ないし25モル%含有してなるポリエステル樹脂を含有し、かつ、カラー着色剤として、有機顔料の含水ペーストと前記ポリエステル樹脂とより調製されたフラッシング顔料を含有するものであり、該黑色トナーが、結着樹脂として、エトキシ化ビスフェノール型ジオールおよびプロポキシ化ビスフェノール型ジオールと、芳香族ジカルボン酸とを主モノマー成分とし、さらにアルキルコハク酸またはその酸無水物およびアルケニルコハク酸またはその酸無水物から選択された少なくとも1種を全モノマー量の7ないし25モル%含有してなるポリエステル樹脂を含有し、かつ、黑色着色剤として、一次粒子径30nm以上で50nm以下のカーボ

(3)

特開平08 305083

ンブラックを含有するものであることを特徴とするフルカラー画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電印刷法等のヒートローラ定着法に用いる静電荷像現像用フルカラートナー、その製造方法、フルカラートナー組成物およびフルカラー画像形成方法に関し、このフルカラートナーは、デジタル複写機に適したものである。

【0002】

【従来の技術】静電荷像の現像工程は、帯電した微粒子を静電引力で吸引して静電荷像支持体の表面に付着させ、可視化する工程であり、現像剤として、結着樹脂に着色剤を含有させたトナーが使用される。そして、可視化された画像は、そのまま支持体に転写されて定着される場合もあるが、通常は、転写紙等の他の支持体に転写した後、定着される。定着方式としては、オープン定着等の非接触加熱定着方式と、ヒートローラ定着等の接触加熱方式があり、一般には、熱効率が高く、高速定着が可能な接触定着加熱方式が優れている。この接触定着加熱方式でヒートローラを用いるものは、比較的低温の熱源が使用できるため、消費電力を低く抑えることができ、複写機の小型化およびエネルギーの節約を可能にする。さらに、定着器内に紙詰まりを生じた場合にも発火の危険がない。

【0003】このヒートローラ定着方式は、上記のような種々の利点があるが、オフセットが発生し易いという大きな欠点がある。オフセットとは、定着時に像を構成するトナーの一部がヒートローラの表面に転写し、次に送られてくる転写紙に転写されて画像を汚染する現象である。これを防止するための方法として、ヒートローラの表面にシリコンオイル等の離型油を塗布しながら定着を行う方法や、トナー自体にポリオレフィンに代表されるワックス類を添加してオフセット防止性能を付与する方法が提案されている。

【0004】後者の方法は、シリコンオイル塗布機構等が不要のため、定着器の構造が簡単になり、シリコンオイルの補給等のメンテナンスも不要である。しかしながら、トナーに添加するワックス類は、結着樹脂との相溶性が不十分であるため、定着後の像の透明性を悪化させる。透明性の低下は、モノクロコピーにおいては直接問題にはならないが、光の透過性が重視されるフルカラー画像を形成する場合には問題になるので、上記のワックス類の配合は可能な限り避けなければならない。そこで、前者の方法、すなわち、オイル供給型ヒートローラ定着法に用いるフルカラートナーの開発が求められている。

【0005】最近、プリンタ、ファクシミリおよび複写機は、モノクロコピーに代わり、情報量の多いカラーコピーの需要が多くなり、その画質も年々改善されてきて

いる。カラーコピーの形成方法としては、減色彩色方法等の3色合成方式を基礎にし、少なくとも3つの静電荷像を形成した後、異なる3色以上のトナーで現像して複写紙上で合成する方法（米国特許第2962374号明細書参照）が一般的である。この方法で使用するカラートナーは、衝撃や湿度、温度等の外的要因に対する機械的、環境的、電気的安定性に加えて、適度の色彩の発現およびその維持が必要である。そのために、トナーの結着樹脂の設計、着色剤の種類、量および着色剤の分散方法等の最適化が求められる。

【0006】カラートナーの着色剤としては、耐光性、耐移行性、安全性の観点から染料系の着色剤と比較して有機顔料系の着色剤の方が優れている。しかしながら、市販の乾燥粉末状態の有機顔料は、結着樹脂中に分散させるのが難しいという問題がある。トナー中に顔料の一次粒子が凝集体のまま存在すると、フルカラー画像における最も重要な特性である光透過性が大きく損なわれることになり、色再現性は大幅に低下する。したがって、オーバーヘッドプロジェクター（OHP）用フィルムに適用することが困難になる。

【0007】有機顔料の上記の欠点を解消するための方法として、市販の有機顔料を通常のトナーに使用する顔料濃度より高濃度でトナーの結着樹脂と加熱熔融混合して加工顔料を製造した後、トナーとして最適な顔料濃度となるように、前記加工顔料を結着樹脂を用いて希釈し、熔融混合することにより、トナー中での有機顔料の分散単位を小さくする方法が提案されている（特開昭62-280755号公報、特開平2-293867号公報、特開平3-107869号公報、特開平3-107870号公報、特開平3-115568号公報、特開平3-185459号公報、特開平3-269542号公報、特開平3-269543号公報参照）。しかしながら、市販の有機顔料は、顔料製造における乾燥工程において、有機顔料の一次粒子の凝集を避けることができず、トナーの光透過性に影響を与えなくなるまで、微細に分散させることができなかった。

【0008】そこで、トナー中での有機顔料の分散単位を小さくする他の方法として、顔料化工で溶液中に析出したフタロシアニン等の有機顔料を水洗濃縮した後、樹脂を溶解した有機溶剤と加熱混合し、水および有機溶剤を除去して有機顔料が比較的高濃度に微細に分散した樹脂組成物（以下、「フラッシング顔料」という）を作製し、このフラッシング顔料を結着樹脂と熔融・混練・粉碎してトナーを得る方法が提案されている（特開昭62-127847号公報参照）。この方法で得られるトナーは、光透過性および色再現性が前記の加工顔料に比較してかなり良好である。

【0009】しかしながら、この方法で、例えばフタロシアニンを顔料化する場合、アシッドペースト法またはアシッドスラリー法で作製したフタロシアニンを用いる

50

(4)

特開平08-305083

ため、 $\alpha$ 型フタロシアニン結晶が生成し、色再現性の優れた $\beta$ 型フタロシアニン結晶を得ることができず、また、アゾレーキ系マゼンタ顔料やアゾカップリング法で合成するイエロー顔料にも上記の方法を適用することができない。そして、含水ペースト中の水分を置換するために有機溶剤を用いるため、有機溶剤を回収する必要がある。また、アシッドペースト法またはアシッドスラリー法では濃硫酸を使用するため、水洗しても顔料中に硫酸が残留する恐れがあり、結着樹脂としてポリエステルを用いる場合には、ポリエステルのエステル結合が加水分解されてトナーの特性を変化させるという問題がある。

【0010】これらの問題を解消するために、本発明者等は、先に、顔料の分散単位を制御して光透過性および色再現性を大幅に改善したフルカラートナーを提案した（特開平4-242752号公報）。このカラートナーの製造方法は、有機顔料の含水ペーストを結着樹脂と共に加熱し、加圧ニーダー中で100℃以上の温度で加熱混合して熔融樹脂で水分を置換して除去し、有機顔料を高濃度で分散した樹脂（以下、「メルトフラッシング顔料」という）を作製した後、結着樹脂と熔融混練し、粉砕する工程を経てトナーを作製することとなる。なお、フタロシアニン顔料の含水ペーストは、水、塩類、顔料を高剪断力の微粉碎機で粉砕して顔料粒子を微細にするソルトミリング法で作製することができる。また、アゾ染料をレーキ化して作製するアゾレーキ系マゼンタ顔料の含水ペーストは、レーキ化時に顔料の凝集を防止するために、ロジン誘導体を共存させながら顔料分散液を作製し、濃縮することにより作製することができる。

【0011】上記のメルトフラッシング顔料の製造方法を採用することにより、トナー中への顔料の分散単位を制御でき、色再現性や光透過性を改善することができる。ところで、フルカラートナーの場合、高光沢、高発色および低温定着性を確保するために、比較的低分子量で分子量分布の狭いポリマー、例えば数平均分子量3,200、重量平均分子量9,800、ガラス転移点66℃のポリエステル樹脂が使用されているが、その結果、メルトフラッシング顔料を使用すると、ある温度を超えると急激にトナーが過剰に熔融して定着ロールに付着し、あるいは、紙へのしみ込みを引き起こし、画質を低下させるという問題が発生する。

【0012】上記の問題を解消するためには、フルカラートナーの高光沢、高発色および低温定着性を悪化させない範囲で大きな分子量の結着樹脂を使用することも考えられるが、メルトフラッシング工程において高濃度の有機顔料を樹脂と剪断混合するため、結着樹脂の分子量が大きく変化し、得られるトナーの物性が変動して製造安定性が損なわれるという問題があった。そこで、メルトフラッシング顔料の製造に適した結着樹脂を開発することが求められている。

【0013】ところで、トナーの結着樹脂としては、従来よりビニル系重合体が広く使用されており、非オフセット性を得るために高分子量の重合体の使用が提案されているが、高分子量のビニル系重合体はその軟化点が高いため、優れた光沢性を備えた定着像を得るために、ヒートローラの温度を高く設定する必要があり、省エネルギーに逆行することになる。また、ビニル系重合体を使用したトナーは、可塑化された塩化ビニル樹脂の可塑剤に侵されやすく、可塑剤と接触してトナー自体が可塑化され、粘着を帯びるようになり、その結果、可塑化された塩化ビニル樹脂製品を汚染するという問題、すなわち、耐塩化ビニル特性に問題がある。

【0014】これに対し、ポリエステル樹脂は、耐塩化ビニル特性に優れ、また、低分子量のものを比較的容易に製造でき、さらに、ポリエステル樹脂は、ビニル系重合体を結着樹脂として配合したトナーに比べて、熔融したときの転写紙等の支持体への濡れが良く、ほぼ等しい軟化点を有するビニル系重合体に比べて、より低い温度で十分な定着を行える利点もある。したがって、ポリエステル樹脂がトナーの結着樹脂として使用されるようになっている。

【0015】上記の特開平4-242752号公報においても、メルトフラッシング工程の剪断混合における製造安定性を確保することもあり、結着樹脂としてテレフタル酸/ビスフェノールAエチレンオキシド付加物/シクロヘキサジメタノールから得たポリエステル、例えば数平均分子量3,000～3,600、重量平均分子量8,700～9,800、軟化点100～125℃、ガラス転移点55～68℃が使用されている。このビスフェノールAエチレンオキシド付加物を単独で含有するポリエステル樹脂は、強度が高いために上記の製造安定性に優れ、定着強度も優れているが、トナー製造時における粉砕性が極めて悪く、そのため、小径トナーを生産するには、生産効率が悪く、トナーコストが高くなり実用に供することができないという問題がある。

【0016】一般に、熔融混練、粉砕、分級の各工程を経て製造されるトナーの製造コストは、粉砕および分級工程がその大半を占めることから、結着樹脂の粉砕性はトナーの製造において大変重要な要素である。今後の需要が見込まれるデジタル複写機では、トナーを小粒径化する傾向が強くなり、現在でも7 $\mu$ m以下まで粉砕する必要があるため、結着樹脂の粉砕性は重要なファクターである。

【0017】上記のポリエステルを結着樹脂とするトナーの粉砕は、ジェット式粉砕機等により可能であるが、多大なエネルギーを必要とする。その上、得られた粉砕品は、凝集性が強く、粉体としての流動性が悪いため、トナーの分級得率が悪くなる。このように凝集性の強いトナーは、外添剤と均一に混合することが難しく、トナー表面に外添剤を均一に付着することができない。ま

(5)

特開平08-305033

た、粉碎機の配管、粉碎室内壁や衝突板等への付着、融着も激しく、トナーの生産性を低下させる原因となっている。そこで、ポリエステルを含有する結着樹脂の中で、メルトフラッシング顔料の製造に適し、かつ、トナーの生産性に優れた樹脂を開発することが求められている。

【0018】他方、フルカラートナーは、カラー画像中の黒を鮮明に出すために、シアン、マゼンタ、イエローの各トナーの外にブラックトナーを併用するのが普通である。従来、モノクロトナーに使用される色材としては、カーボンブラックが一般的に使用されている。モノクロトナーにおけるカーボンブラックの使用例として、例えば、特開昭59-218463号公報には、高濃度の黒色を与え、環境帯電安定性および転写性、現像寿命の改善を目的として、トナー総重量に対して15重量%以上の割合でカーボンブラックを含有させることが記載されているが、このトナーは低濃度域から高濃度域までの薄い灰色から真黒色までを忠実に再現することができない。

【0019】また、特開昭60-129756号公報には、摩擦帯電性の良好なカラートナーの提供を目的として、カーボンブラックの含有量を結着樹脂100重量部に対して0.1~2.0重量部とすることが記載されている。この含有量のトナーは、高濃度の黒色を再現するためにトナーの現像量を多くする必要があり、その結果、非画像部へのカブリや現像機周辺へのトナー飛散を生ずる等の問題があった。また、この範囲の含有量では、コピーが全体的に赤茶けた色となる。

【0020】他方、特開平2-293858号公報には、粒径12~30nmのカーボンブラックをトナーに含有させることにより、黒色の再現性を改善することが提案されている。しかしながら、上記のように小粒径のカーボンブラックは、色調に赤みがある。そこで、上記の黒の色調再現性、生産性等の優れたフルカラー画像形成用のブラックトナーを開発することが求められている。

【0021】一方、デジタルフルカラー複写機の普及に伴い、コピー画質の安定性、およびより高画質、高再現性が望まれるようになってきた。カラーコピーの高画質、高再現性を目的としたものとして、特開平4-337738号公報、特開平6-75430号公報には、小径カラートナーを使用することが提案されている。しかしながら、トナーが小径になるほど、現像、転写、クリーニング特性が悪化し、コピー画質の安定性、維持性が悪いことが記述されている。また、トナーが小径になることにより、粉体の流動性も悪くなり、キャリアーとの摩擦帯電特性および環境帯電特性も悪いものになることが記述されている。

【0022】これらの改善策として、トナーに外添する外部添加剤について工夫が行われている。本発明者等

は、先に、特開平4-337738号公報において、粒径が、20~80nmの無機または有機球状微粒子を外添する方法を提案した。また、特開平6-75430号公報において、0.01~0.2μmの酸化チタンを外添する方法を提案した。しかしながら、これらの方法によっても、安定した現像、転写、クリーニング特性、および、環境帯電特性は未だ得られていないのが現状であり、長期にわたっての画質の安定性が要求されている。そこで、環境変動および長期使用によっても画質の安定したフルカラートナー画像を提供することが求められている。

【0023】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術の上記のような種々の問題点を改善することを目的とするものであって、その目的は、フルカラー画像の形成において、次の要求を満たす静電荷像現像用フルカラートナーおよびその製造方法を提供することにある。

【0024】(1) ヒートローラ定着方式において、発色性および熔融混和性に優れ、熔融混和した後の色彩再現性が優れていること。

(2) オーバーヘッドプロジェクター用フィルムシート上に定着する場合においても定着画像の光透過性が優れていること。

(3) 転写材に対する十分な定着強度を有する画像を形成できること。特に、オーバーヘッドプロジェクター用シート等に対する定着強度に優れた画像を形成できること。

(4) トナーの製造において、粉碎性に優れ、分級効率が高く、製造コストが低いこと。特に、デジタル複写機等への適用を可能にする小粒径トナーの製造に有効であること。

(5) 粉体の流動性、非凝集性に優れ、補給性、保存性の良好なトナーを提供できること。

(6) 種々の湿度条件で安定した摩擦帯電特性を有すること。

(7) 連続して繰り返し使用するとき優れた耐久性を示し、良質な画像を安定して提供できること。

(8) 二成分系現像剤において、キャリアへの付着・融着等起因するキャリア汚染を防止できること。

(9) 画像濃度が十分で、明るく鮮明で、解像力のある地カブリ等のない高品質の画質を得ることができる現像特性の優れたトナーを提供できること。

【0025】(10) トナーの貯蔵および装置内での保存において、ブロッキング等が発生せず、トナー保持部材や静電荷像への付着・汚染等のないトナーを提供できること。

(11) フルカラー画像においても、白から灰色、黒色への色再現性に優れ、かつ、低濃度から高濃度までの濃度階調の再現性が優れたブラックトナーを提供すること。

50

(6)

特開平08-305083

(12) シアン、マゼンタ、イエローおよびブラックの各トナーを用いて、カラー画像を形成するときに、透明性、色再現性、色鮮明性に優れたカラー画像を形成できること。

(13) OHPシートおよび紙等の転写材上に定着強度に優れた画像を形成することができ、かつ、十分な定着許容範囲を有すること。

【0026】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、メルトフラッシング顔料および特定の粒径を有するカーボンブラックおよび特定のポリエステル樹脂を含有する結着樹脂を用いてフルカラートナーを作製し、さらには、このフルカラートナーに特定の粒径を有する特定の酸化チタンを外添したトナー組成物を得ることにより、上記の目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0027】すなわち、本発明は以下の通りである。本発明のフルカラートナーは、静電荷像現像用カラートナーおよび黒トナーよりなる。静電荷像現像用カラートナーは、結着樹脂と、カラー着色剤を含有してなるものであって、結着樹脂が、エトキシ化ビスフェノール型ジオールおよびプロポキシ化ビスフェノール型ジオールと、芳香族ジカルボン酸またはその酸無水物もしくはそのエステルとを主モノマー成分とし、さらにアルキルコハク酸またはその酸無水物もしくはそのエステルおよびアルケニルコハク酸またはその酸無水物もしくはそのエステルから選択された少なくとも1種を全モノマー量の7ないし25モル%含有してなるポリエステル樹脂を含有し、カラー着色剤が、有機顔料の含水ペーストと前記ポリエステル樹脂とより調製されたメルトフラッシング顔料であることを特徴とする。

【0028】上記静電荷像現像用カラートナーにおいて、カラー着色剤は、結着樹脂中に円形相当径0.3 $\mu$ m以上の顔料粒子として0.1%以下の含有量で分散しているのが好ましい。また、カラー着色剤は、有機顔料の含水ペーストと上記ポリエステル樹脂とを用いて調製されたメルトフラッシング顔料であるのが好ましい。

【0029】また、静電荷像現像用黒色トナーは、結着樹脂と、黒色着色剤を含有してなるものであって、結着樹脂が、エトキシ化ビスフェノール型ジオールおよびプロポキシ化ビスフェノール型ジオールと、芳香族ジカルボン酸またはその酸無水物もしくはそのエステルとを主モノマー成分とし、さらにアルキルコハク酸またはその酸無水物もしくはそのエステルおよびアルケニルコハク酸またはその酸無水物もしくはそのエステルから選択された少なくとも1種を全モノマー量の7ないし25モル%含有してなるポリエステル樹脂を含有し、黒色着色剤として、一次粒子径が、30nm以上50nm未満の範囲のカーボンブラックが配合される。

【0030】本発明の静電荷像現像用カラートナーおよ

び黒トナーには、外部外添剤が含有されていてもよい。外部外添剤は、湿式法により製造された酸化チタン微粒子であるのが好ましく、その水可溶性成分量が0.2重量%以下であるのが好ましい。また、酸化チタン微粒子はその平均粒径が5~100nmの範囲にあるのが好ましい。また、外部外添剤は、カップリング剤またはシリコンオイルにより表面処理されているのが好ましい。

【0031】本発明の上記静電荷像現像用カラートナーの製造方法は、有機顔料と、エトキシ化ビスフェノール型ジオールおよびプロポキシ化ビスフェノール型ジオールと、芳香族ジカルボン酸またはその酸無水物もしくはそのエステルとを主モノマー成分とし、さらにアルキルコハク酸またはその酸無水物もしくはそのエステルおよびアルケニルコハク酸またはその酸無水物もしくはそのエステルから選択された少なくとも1種を全モノマー量の7ないし25モル%含有してなるポリエステル樹脂とを加熱・加圧型ニーダー中で加熱・溶融・混練を行ってメルトフラッシング顔料を調製する工程、該メルトフラッシング顔料と前記ポリエステル樹脂とを溶融・混練する工程、および形成される溶融混練物を粉碎・分級する工程を有することを特徴とする。この場合、加熱・加圧型ニーダー中での処理を、100ないし150℃の温度下で行うことが好ましい。

【0032】本発明のフルカラー画像形成方法の一つは、カラートナーを用いて静電荷像を現像し、トナー像を転写して、少なくともシアンカラートナー像、マゼンタカラートナー像およびイエローカラートナー像を重ねて形成するものであって、カラートナーとして、上記した静電荷像現像用カラートナーを用いることを特徴とする。また、本発明のフルカラー画像形成方法の他の一つは、カラートナーおよび黒色トナーを用いて静電荷像を現像し、トナー像を転写して、シアンカラートナー像、マゼンタカラートナー像、イエローカラートナー像および黒色トナー像を重ねて形成するものであって、カラートナーとして、上記した静電荷像現像用カラートナーを用い、黒色トナーとして、上記した静電荷像現像用黒色トナーを用いることを特徴とする。

【0033】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明の静電荷像現像用カラートナーおよび黒トナーにおいて使用する結着樹脂を構成するポリエステル樹脂は、エトキシ化ビスフェノール型ジオールおよびプロポキシ化ビスフェノール型ジオールと、芳香族ジカルボン酸またはその酸無水物もしくはそのエステルとを主モノマー成分とし、さらにアルキルコハク酸またはその酸無水物もしくはそのエステルおよびアルケニルコハク酸またはその酸無水物もしくはそのエステルから選択された少なくとも1種を全モノマー量の7ないし25モル%含有してなるものであって、モノマーとして、エトキシ化ビスフェノール型ジオールおよびプロ

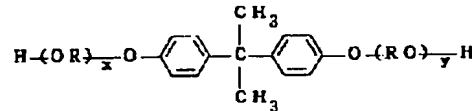
(7)

特開平08-305033

ポキシ化ビスフェノール型ジオールと、芳香族ジカルボン酸、その無水物またはエステルとを主成分とし、アルキルコハク酸、その無水物またはエステル、およびアルケニルコハク酸、その無水物またはエステルの少なくともいずれかを少量成分として用いて製造されたものである。エトキシ化ビスフェノール型ジオールおよびプロポキシ化ビスフェノール型ジオールは、ビスフェノールをプロポキシ化、並びに、エトキシ化したものであって、これらはビスフェノール1モル当たり2〜3モルのオキシプロピレンまたはオキシエチレンを有するものがあげられ、例えば下記一般式で示される。

【0034】

【化1】



(式中、Rはエチレン基またはプロピレン基、xおよびyは1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2〜7である。)

具体例としては、ポリオキシエチレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(1, 5)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-2, 6-ジクロロフェニル)プロパン等をあげることができる。これらのエーテル化ビスフェノール型ジオールは、ジフェノールにエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを直接付加するか、あるいはオレフィンハロヒドリンをジフェノールと反応させて製造することができる。エトキシ化ビスフェノール型ジオールとプロポキシ化ビスフェノール型ジオールとの割合は、1:10〜10:1、特に、1:4〜4:1の範囲であるのが好ましい。

【0035】本発明におけるポリエステルは、その他のアルコール成分として、本発明の特徴を妨げない範囲で、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の脂肪族ポリオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等の脂環系アルコール類を使用することができる。

【0036】一方、芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸等の芳香族カルボン酸をあげることができる。また、それらの無水物としては、例えば、無水フタル酸があげられる。またそれらの

エステルとしては、上記ジカルボン酸の低分子アルコールエステル、例えば、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジメチル等をあげることができる。

【0037】また、アルキルコハク酸およびアルケニルコハク酸、それらの無水物およびエステルとして、例えば、n-ブチルコハク酸、n-ペンチルコハク酸、イソブチルコハク酸、イソペンチルコハク酸、n-オクチルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、それらの無水物、低級アルキルエステル等があげられる。

【0038】本発明で特に重要なことは、ポリエステル樹脂が、プロポキシ化ビスフェノールとエトキシ化ビスフェノール成分を含有し、さらに、アルキルコハク酸またはその酸無水物もしくはそのエステルおよびアルケニルコハク酸またはその酸無水物もしくはそのエステルから選択された少なくとも1種を全モノマー量の7ないし25モル%含有することにある。すなわち、プロポキシ化ビスフェノール成分は、粉砕性、粉体特性、および、保管性の改善に有効であり、エトキシ化ビスフェノール成分は、定着強度の改善に有効であり、アルキルコハク酸、アルケニルコハク酸およびそれらの無水物は、低温定着特性、および、粉体特性、耐衝撃性、離型性の改善に有効に作用する。

【0039】アルキルコハク酸成分、アルケニルコハク酸成分およびそれらの無水物成分およびエステル成分の含有量が25モル%を越えると、ポリエステル樹脂のT<sub>g</sub>(ガラス転移点)が低くなり過ぎ、保管性が悪くなり、実用に供しなくなる。また、7モル%未満の場合には、低温定着性、粉体特性、耐衝撃性、離型性に効果が生じなくなる。特に好ましくは、8モル%〜15モル%の範囲であり、その範囲に調整することにより、上記の特徴を兼ね備えたトナーを提供することが可能になる。

【0040】また、アルキルコハク酸もしくはアルケニルコハク酸含有樹脂を用いることにより、アルキル基もしくはアルケニル基が親油性であるために、着色剤との親和性が高く、分散性が良好になるのである。また、分散性が良好であるために、トナー表面が脆くなりやすく、外添剤の埋めこみを防止でき、帯電不良がなくなると考えられる。

【0041】本発明に用いる上記ポリエステル樹脂は、ガラス転移点が50〜80℃、好ましくは55〜70℃、より好ましくは60〜65℃の範囲にあり、軟化点が80〜150℃、好ましくは90〜140℃、より好ましくは95〜135℃の範囲にあることが望ましい。ガラス転移点が80℃を越えると、熱定着時に過大な熱エネルギーを必要とし、高速熱定着の妨げになる。軟化点が80℃未満の場合は、定着時の耐オフセット性が低下する。ガラス転移点が50℃未満の場合は、貯蔵性、



(8)

特開平08-305083

保管性が十分でない。また、軟化点が150℃を越えると、定着における最適温度が高くなり、画像の光沢性が低下しやすく、定着工程にかかる消費電力が増大するという不都合が生ずる。また、本発明の用いる上記ポリエステル樹脂の重量平均分子量は5,000~40,000、好ましくは6,500~35,000、より好ましくは7,500~33,000の範囲が適している。重量平均分子量が5,000を下回ると、定着画像強度が低下するという不都合が生じ、40,000を上回ると、粉砕における製造性が低下するという不都合が生じる。

【0042】本発明におけるガラス転移点(T<sub>g</sub>)はJIS K7122のDSC法(加熱速度、毎分10℃)で測定したものであり、またこの明細書中に記載のT<sub>g</sub>は中間点ガラス転移温度(T<sub>mg</sub>)を示す。

【0043】本発明のトナーにおける結着樹脂の重量平均分子量は、JIS K124-1983の通則に従い測定した値であって、装置は日本分光社製のJASCO TRI ROTAR-V1 HPLC systemを使用し、カラムはToso TSK gel-2,000,-3,000,-4,000,-5,000を使用し、溶媒はTHFを用いて、GPC(Gel Permeation Chromatography)で測定した値である。

【0044】本発明のトナーの結着樹脂においては、その性能を損なわない範囲で他の公知の結着樹脂を混合することができる。例えば、本発明における上記ポリエステル樹脂以外のポリエステル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、スチレン樹脂等をあげることができる。上記の樹脂を混合使用するときには、本発明における上記ポリエステル樹脂が結着樹脂中に少なくとも30重量%以上、特に60重量%以上含有することが好ましい。

【0045】本発明において、フルカラートナーにおける着色剤として有機顔料を使用する場合、結着樹脂中に有機顔料粒子を微細な粒子として均一に分散させる必要がある。本発明において使用される有機顔料は、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド238、C. I. ピグメントイエロー97、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー185、C. I. ピグメントイエロー180、C. I. ピグメントイエロー3、C. I. ピグメントブルー15:3等を代表的なものとして例示することができる。

【0046】有機顔料の分散状態は、結着樹脂中に、円形相当径0.3μm以上の顔料粒子を0.1%以下含有するようにすればよく、好ましくは円形相当径0.2μm以上の顔料粒子を0.1%以下、より好ましくは円形相当径0.1μm以上の顔料粒子を0.1%以下含有するようにすればよい。円形相当径が0.3μm以上の顔

料粒子の個数割合が0.1%よりも大きくなると、同一顔料濃度における吸光度が低下し、投影画像の明るさおよび鮮明度が低下する。本発明において、顔料の円形相当径は、次のように測定される。すなわち、結着樹脂中に顔料を分散させたカラートナーをマイクロームで切断して切片を作り、倍率600倍の光学顕微鏡写真を撮り、画像解析装置を用いて測定する。

【0047】本発明の静電荷像現像用フルカラートナーは、フラッシング顔料を用い、特に、メルトフラッシング顔料が好ましい。製造方法として、まず、有機顔料の含水ペーストと上記結着樹脂とを加熱・加圧型ニーダー中で溶融・混練を行うことにより、顔料分散性の優れたメルトフラッシング顔料を製造し、そのメルトフラッシング顔料を上記結着樹脂と溶融・混練し、粉砕して製造することができ、それにより結着樹脂中に有機顔料粒子を微細な粒子として均一に分散させることができる。メルトフラッシング顔料は、有機顔料の含水ペーストと上記結着樹脂とを加熱・加圧ニーダー中で、0.5~5 kgf/cm<sup>2</sup>、100~150℃、ロータの周速3~25 cm/secの条件で加熱・溶融・混練して製造することができる。

【0048】有機顔料の含有量は、トナー100重量部に対して2~30重量部の範囲であり、好ましくは3~20重量部である。2重量部を下回ると、着色力が弱くなり、30重量部を越えると透明性が低下してフルカラートナーの条件を満たさなくなる。特に、3~20重量部の範囲内がカラートナーのハーフトーン部の画質粒状性を著しく改善することができるので好ましい。

【0049】本発明において、フルカラートナーとして、黒色トナーを作製する場合には、着色剤として、カーボンブラックが使用されるが、本発明で使用するカーボンブラックは、電子顕微鏡観察による平均一次粒子径が30~50 nmであることが必要であり、好ましくは40~50 nm、より好ましくは40~48 nmの範囲のものである。一次粒子径が30 nm未満の場合は、染色性が悪くなり、すなわち、光源を変えときに色調が変化し、階調の良好な画像を得ることが困難になる。また、50 nmを越えると、画質の黒色濃度を上げるために、トナーへの内添量を多くする必要があり、その結果、トナーの飽和帯電量が低下して、画質を悪化することになる。

【0050】本発明において、カーボンブラックは、トナー粒子中に2~10重量%、好ましくは、3~9重量%の範囲で配合すればよい。配合量が2重量%未満の場合は、所望の画像濃度を得ることができず、また、10重量%を越えると導電性が大きくなり過ぎて所望の帯電量を得ることができない。本発明の黒色トナーは、上記カーボンブラックを上記の結着樹脂、必要に応じて添加される添加剤とともにバンバリミキサー、ニーダー、コンティニューアスミキサー、ロールミル、エクストルダ

(9)

特開平08-305083

一等により加熱、溶融、混練し、冷却した後、粗粉碎し、ジェットミル等で微粉碎し、さらに、分級機で分級して製造することができる。

【0051】本発明の静電荷像現像用フルカラートナーの粒径範囲は、トナー粒子の体積50%径が、3~8 $\mu$ mの範囲、好ましくは、4~7 $\mu$ mの範囲である。体積50%径が3 $\mu$ m未満の場合は、ジェット式粉砕機では粉砕が困難になり、また、複写機の中でのクラウドが激しく、オフィス環境での実用的使用に耐え得ない。また、8 $\mu$ mを越えると、画質のシャープさが劣るようになり、きめ細かな画質を再現することが難しくなる。なお、本発明における粒度の測定は、コールターマルチサイザーIIにより測定した値である。

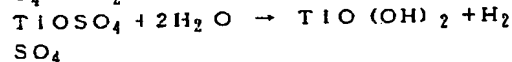
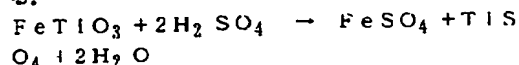
【0052】また、本発明の静電荷像現像用フルカラートナーの粒度分布において、体積16%径を体積84%で除した値が、1.4~1.8の範囲にあることが好ましく、より好ましくは、1.5~1.75の範囲である。上記の値が1.4未満の場合には、トナー製造工程における分級工程において、その分級による収率が20%以下になり、トナーのコストが著しく高いものとなる。また、1.8を越える場合には、トナーの粒度分布が広すぎるため、帯電の立上がりが遅く、帯電分布も広い。また、コピー画質の背景部のカブリが悪化する。また、経時により、現像機内の粒度の変動が大きく、安定した画質を得ることが難しい。

【0053】また、本発明の静電荷像現像用カラートナーおよび黒トナーには、その性能を損なわない範囲で、他の公知の添加剤を添加することができる。具体的には、サリチル酸金属塩、含ほう素化合物および第四級アンモニウム塩等の無色または淡色の電荷制御剤、定着助剤等を結着樹脂中に添加すればよい。

【0054】また、本発明の静電荷像現像用カラートナーおよび黒トナーには、外部添加剤を添加してもよい。外部添加剤としては、シリカ、アルミナ等、公知のものならば何如なるものでも使用できるが、特に、次に述べる酸化チタンを外添するのが好ましい。それにより、高温高湿下において、現像に必要なトナーの帯電量を維持しつつ、トナー粒子表面の電荷の均一性、トナー粒子間の電荷交換性を速めて、帯電の速度を改善し、電荷の分布をシャープにすることができる。結果的に、トナー組成物の帯電量の環境依存性を大幅に改善することが可能である。特に本発明におけるように、ポリエステル樹脂を結着樹脂として使用する場合には、帯電の環境依存性に関するポリエステル樹脂の前述のような欠点が解消されるので好ましい。

【0055】本発明において、トナー粒子に外添される外部添加剤としては、湿式法により製造され、かつ水溶性成分量が0.2重量%以下の酸化チタンを表面処理したものが好適に使用される。ここで、湿式法とは、溶媒中で化学反応を経て製造する方法であり、主な製造法

として、硫酸法と塩酸法があげられる。硫酸法では、下記の反応が液相で進行し、不溶性の含水酸化チタンとなる。



また、塩酸法では、まず四塩化チタンを水に溶解させる。この際、水溶液は塩酸水溶液になる。次いで、苛性ソーダ等の強塩基を投入して水酸化チタン $\text{Ti}(\text{OH})_4$ を生成させ、水酸化チタンを析出させる。含水酸化チタンも水酸化チタンも、その後焼成工程を経て、酸化チタン微粒子となる。

【0056】酸化チタンの水溶性成分量は、0.2重量%以下であるのが好ましい。水溶性成分量が0.2重量%よりも高い場合は、従来の酸化チタンと同様に帯電量が低く、表面処理を施しても帯電量が十分に高くない。しかしながら、水溶性成分量が0.2重量%以下の酸化チタンを用いた場合には、帯電量が高くなり、表面処理が施されるとさらに高い帯電量を保持するようになる。その理由としては、以下のようなことが考えられる。本質的に酸化チタンは、水に対し全く不溶で水溶性成分は存在しない。しかし、湿式法により製造される酸化チタンは、その製造過程から微量の水溶性成分が残留することが避けられない。これを帯電性の観点からみれば、この水溶性成分が酸化チタンの帯電能力を低めていると推測される。帯電性は従来より接触帯電の環境やその材料自体の電気抵抗に影響されるとされている。この点を考慮すると、酸化チタン粉体に水溶性成分が残留することは、吸水性を帯びて水を引き付けやすくなり、自らの抵抗が低下し、帯電量を低下してしまふものと推測される。つまり、この水溶性成分を除去または減少させれば、トナー組成物の抵抗が上昇し、高い帯電量を保持するようになるものと推論される。

【0057】水溶性成分としては、製造工程で使われた条件や凝集剤に含まれる $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{PO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 等があげられる。水溶性成分の測定は、二酸化チタン5gを水250mlで煮沸し、冷却後濾過して得られる濾液100mlを蒸発乾固し、残量を秤量することによって行われる。その詳細はJIS K5116-1973 二酸化チタン（顔料）に記されており、本発明の水溶性成分量は、このJISに準じたもので、上記残量を元の二酸化チタンに対する重量%で表したものである。

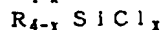
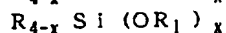
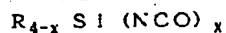
【0058】酸化チタン微粒子の表面処理に使用される処理剤としては、水酸基と反応するものが使用される。例えば、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤、ジルコニウムカップリング剤等のカップリング剤、シリコーンオイル等を使用することができる。これらの中でも、下記の化学式

50

(10)

特開平08-305083

で表されるシランカップリング剤或いはシリコンオイルが好適である。



(式中、 $x$ は1～3の整数であり、 $R$ は炭素数1～16のアルキル基またはパーフルオロアルキル基、 $OR_1$ はメトキシ基またはエトキシ基等のアルコキシ基を示す。)

具体的には、 $(CH_3)_2Si(NCO)_2$ 、 $CH_3Si(NCO)_3$ 、 $CH_3Si(OCH_3)_3$ 、 $C_{10}H_{21}Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ 等があげられるが、 $x$ が3のものが帯電量の増加という点で好ましい。同様の理由で、 $R$ は炭素数7～16のアルキル基またはパーフルオロアルキル基が好ましい。また、シリコンオイルとしては、ジメチルシリコン、メチルフェニルシリコン、モノメチルシリコン等の他に、変性シリコンオイルも使用することができる。

【0059】本発明の静電荷像現像用フルカラートナーに外添する場合、上記水溶性成分量が0.2重量%以下の酸化チタン微粒子は、トナー粒子に対して0.5～8重量%、より好ましくは0.5～5重量%の配合量になるように添加される。また、酸化チタン微粒子は、その平均粒径が5～100nmの範囲にあるものが用いられる。酸化チタンと共に、シリカ、アルミナ等の他の添加剤を併用してもよい。

【0060】外部添加剤をトナー粒子表面に付着させるには、例えば高速混合機によって行うことができる。具体的には、ヘンシェルミキサーやV型ブレンダー等を用いて、トナー粒子と外部添加剤とを混合すればよい。本発明の静電荷像現像用フルカラートナーは、キャリアを使用しない非磁性一成分現像剤として用いてもよく、或いは、キャリアを用いる二成分現像剤として用いてもよい。しかしながら、本発明の効果を最大限発揮させるためには、二成分現像剤として使用するのが好ましい。

【0061】キャリアを使用する場合には、キャリアとしては、公知のものであれば特に制限されるものではなく、鉄粉系キャリア等が使用できる。しかしながら、本発明の効果を最大限発揮させるためには、表面コートフェライトキャリア、磁性粉末分散型キャリア等が好ましい。さらに、キャリアの平均粒径は、20～80 $\mu$ mの範囲が望ましく、より好ましくは、30～60 $\mu$ mの範囲のものである。

【0062】表面コートに使用できる樹脂は、公知の材料ならば何如なるものでも用いることができ、例えば、スチレン/アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹脂、ポリアミド系樹脂等公知の樹脂が使用できる。

【0063】次に、本発明のフルカラー画像形成方法に

ついて図面を参照して説明する。図1は、本発明のフルカラー画像形成方法に使用する画像形成装置であって、照明1から原稿2のカラー画像に照射した反射光を、カラーCCD3により読み取って、これを画像処理装置4によりイエロー、マゼンタ、シアンの三色に色分解し、画像処理を加えた信号として、一色ずつ順番に、半導体レーザー5から光信号として出力し、光学系6を通して、予め帯電器7によって帯電された感光体8に露光し、画像部分が低電位となる静電潜像を形成する。上記の方法で得られたカラートナーの現像剤を、それぞれイエロー現像器9、マゼンタ現像器10及びシアン現像器11に仕込んで、現像バイアスを印加することにより、カラートナーを静電気力によって感光体8上に現像する。現像されたトナーを、転写ドラム15に静電吸着された転写体13上に、一色ずつ、転写コロトロン14で与えられた電界により転写する。これをイエロー現像器、マゼンタ現像器およびシアン現像器の順に3回繰り返して、転写体上に3色が重ねられたカラートナー像を得る。これを加熱ロール定着器16によって加熱定着し、フルカラー画像を得る。なお黒色トナーを上記カラートナーと共に用いる場合には、黒色現像器12に黒色トナーを仕込み、上記と同様に操作すればよい。

【0064】

【実施例】以下、結着樹脂の製造例、表面処理酸化チタンの製造例、メルトフラッシング顔料の製造例、および本発明の実施例、比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

#### 1) 結着樹脂の製造例

##### 【樹脂製造例1】

- ・ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン:1.3モル
- ・ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン:1.0モル
- ・テレフタル酸:2.0モル
- ・n-ドデセニルコハク酸:0.35モル(7.5モル%)

上記原料化合物をガラス製2リットルの四ツ口フラスコに入れ、攪拌棒、コンデンサー、窒素ガス導入管、温度計をセットし、マントルヒータにセットした。反応容器内を窒素ガスで置換した後、ジブチル錫オキシド1gを加え、マントルヒータで加熱しながら窒素気流下で、前半において約150℃で常圧反応を行い、後半において220℃で減圧にて反応させた。重合度は、ASTME28-51Tに準ずる軟化点より追跡を行い、軟化点が115℃に達した時、反応を終了した。反応終了後、室温まで徐冷した。得られた樹脂のガラス転移温度 $T_g$ は、64℃であった。(以下、「樹脂-1」という。)

##### 【0065】【樹脂製造例2】

- ・ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-

(11)

特開平08-305083

ヒドロキシフェニル) プロパン: 1.3モル  
 ・ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-  
 -ヒドロキシフェニル) プロパン: 1.0モル  
 ・テレフタル酸: 2.0モル  
 ・n-ドデセニルコハク酸: 0.46モル (10モル%)

上記原料化合物を樹脂製造例1と同様の条件下で反応させ、軟化点が110℃に達した時反応を終了した。反応終了後室温まで徐冷した。得られた樹脂のTgは60℃であった。(以下、「樹脂-2」という。)

## 【0066】【樹脂製造例3】

・ポリオキシエチレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン: 1.3モル  
 ・ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン: 1.0モル  
 ・テレフタル酸: 1.3モル  
 ・n-ドデセニルコハク酸: 1.1モル (23モル%)

上記原料化合物を樹脂製造例1と同様の条件下で反応させ、軟化点が105℃に達した時反応を終了した。反応終了後室温まで徐冷した。得られた樹脂のTgは57℃であった。(以下、「樹脂-3」という。)

## 【0067】【樹脂製造例4】

・ポリオキシエチレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン: 1.3モル  
 ・ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン: 1.0モル  
 ・テレフタル酸: 1.8モル  
 ・イソオクテニルコハク酸: 0.5モル (10モル%)

上記原料化合物を樹脂製造例1と同様の条件下で反応させ、軟化点が115℃に達した時反応を終了した。反応終了後室温まで徐冷した。得られた樹脂のTgは62℃であった。(以下、「樹脂-4」という。)

## 【0068】【樹脂製造例5】

・ポリオキシエチレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン: 1.3モル  
 ・ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン: 1.0モル  
 ・テレフタル酸: 1.8モル  
 ・n-ドデシルコハク酸: 0.5モル (10モル%)

上記原料化合物を樹脂製造例1と同様の条件下で反応させ、軟化点が113℃に達した時反応を終了した。反応終了後室温まで徐冷した。得られた樹脂のTgは60℃であった。(以下、「樹脂-5」という。)

## 【0069】【比較例樹脂製造例1】

・ポリオキシエチレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン: 1.3モル  
 ・ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン: 1.0モル  
 ・テレフタル酸: 2.0モル  
 ・n-ドデセニルコハク酸: 0.3モル (6.5モル%)

%)

上記原料化合物を樹脂製造例1と同様の条件下で反応させ、軟化点が115℃に達した時反応を終了した。反応終了後室温まで徐冷した。得られた樹脂のTgは65℃であった。(以下、「比較例樹脂-1」という。)

## 【0070】【比較例樹脂製造例2】

・ポリオキシエチレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン: 1.3モル  
 ・ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン: 1.0モル  
 ・テレフタル酸: 1.1モル  
 ・n-ドデセニルコハク酸: 1.25モル (26モル%)

上記原料化合物を樹脂製造例1と同様の条件下で反応させ、軟化点が100℃に達した時反応を終了した。反応終了後室温まで徐冷した。得られた樹脂のTgは53℃であった。(以下、「比較例樹脂-2」という。)

## 【0071】【比較例樹脂製造例3】

・ポリオキシエチレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン: 1.3モル  
 ・ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン: 1.0モル  
 ・テレフタル酸: 2.3モル

上記原料化合物を樹脂製造例1と同様の条件下で反応させ、軟化点が120℃に達した時反応を終了した。反応終了後室温まで徐冷した。得られた樹脂のTgは63℃であった。(以下、「比較例樹脂-3」という。)

## 【0072】【比較例樹脂製造例4】

・ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン: 2.3モル  
 ・テレフタル酸: 1.7モル  
 ・n-ドデセニルコハク酸: 0.6モル (13モル%)

上記原料化合物を樹脂製造例1と同様の条件下で反応させ、軟化点が110℃に達した時反応を終了した。反応終了後室温まで徐冷した。得られた樹脂のTgは57℃であった。(以下、「比較例樹脂-4」という。)

## 【0073】2) 外部添加剤

## 表面処理酸化チタンの製造例

以下の添加剤a~fの製造において、湿式法酸化チタンとして、添加剤d、eを除いて硫酸法で製造された平均粒径15nmのルチル型酸化チタン(MT-150A、テイカ社製)を使用した。なお、この酸化チタンは0.30重量%の水溶性成分を含有していた。

## 【0074】【添加剤a】メチルトリメトキシシラン

1.0gを溶解したメタノール-水(95:5)の混合溶媒に、水洗して水溶性成分量を0.11重量%に減量した酸化チタン微粉末10gを添加し、超音波分散した。次いで、エバポレーターで分散液中のメタノール等を蒸発させ、乾燥した後、120℃に設定された乾燥機で熱処理し、乳鉢で粉砕して、メチルトリメトキシシラ

(12)

特開平08-305083

ンで表面処理された酸化チタンを得た。

【0075】【添加剤b】デシルトリメトキシシラン 2.0gを溶解したメタノール-水(95:5)の混合溶媒に、水洗して水溶性成分量を0.08重量%にした酸化チタン微粉末10gを添加し、超音波分散した。その後、添加剤aの製造と同様に処理して、デシルトリメトキシシランで表面処理された酸化チタンを得た。

【0076】【添加剤c】シリコンオイル(KF99、信越化学社製)2.0gを溶解したトルエンに、水洗して水溶性成分量を0.13重量%にした酸化チタン微粉末10gを添加し、超音波分散した。次いで、エバポレーターで分散液中のトルエンを蒸発させ、乾燥した後、140℃に設定された乾燥機で熱処理し、乳鉢で粉碎して、シリコンオイルで表面処理された酸化チタンを得た。

【0077】【添加剤d】デシルトリメトキシシラン 1.5gを溶解したメタノール-水(95:5)の混合溶媒に、水溶性成分量が0.05重量%以下の塩酸法により得られた湿式酸化チタン(TTO-55、石原産業社製)微粉末10gを添加し、超音波分散した。その後、添加剤aの場合と同様に処理して、デシルトリメトキシシランで表面処理された酸化チタンを得た。

【0078】【添加剤e】硫酸法で製造された平均粒径40nmのルチル型酸化チタン(MT-500B、ティカ社製)を使用した。なお、酸化チタンは、0.30重量%の水溶性成分を含有していた。この酸化チタンを使用して、水洗せずに、添加剤bの場合と同様に処理してデシルトリメトキシシランで表面処理された酸化チタンを得た。

【0079】【添加剤f】酸化チタン微粉末(水溶性成分量0.30重量%)を水洗せずに、添加剤bの製造と同じ条件で処理して、デシルトリメトキシシランで表面処理された酸化チタンを得た。

【0080】【添加剤g】四塩化チタンを気化させて水と反応させる乾式法で製造された平均粒径30nmの酸化チタンのオクチルトリメトキシシランによる表面処理酸化チタン(T805、日本アエロジル社製)を添加剤gとした。

【0081】3) 顔料の製造例

【顔料製造例1】(シアンメルトフラッシング顔料の製造)

樹脂-2を100部に対し、水分量30重量%のシアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:3)62部を加

樹脂-1

カーボンブラック(一次粒子径:48nm)

上記成分をバンバリーミキサーにより溶融混練し、冷却後、ジェット式微粉砕機にて粉碎し、さらに分級機にて粒度分布を揃えた。得られたトナーの粒度は、体積平均径 $d_{50}=7.2\mu\text{m}$ 、体積粒度分布 $d_{16}/d_{84}=1.7$ であった(コールターカウンターにて測定を行った)。

え、容積3リットルの加圧ニーダーで溶融・混練して水分を蒸発し、顔料含有量30重量%のシアンメルトフラッシング顔料-aを得た。すなわち、予め110℃に加熱した加圧ニーダーに、樹脂-2を50部入れて3kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧しながらロータを周速20rpmで回転して樹脂を溶融し、次いで、シアン顔料含水ペーストを30部加えて約15分間混練し、さらに、樹脂-2を30部加えて約15分間混練し、シアン顔料含水ペーストを20部加えて15分間混練し、また、樹脂-2を20部加えて約15分間混練し、シアン顔料含水ペーストを12部加えて約30分間混練してシアンメルトフラッシング顔料-aを得た。

【0082】【顔料製造例2】(シアンメルトフラッシング顔料の製造)

樹脂-2を100部に対し、水分量30重量%のシアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:3)60部を加え、約100℃に加熱された加圧ニーダーで3kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧しながらロータを20分間周速20cm/secで回転して溶融・混練して顔料含有率30%のシアンメルトフラッシング顔料-bを得た。

【0083】【顔料製造例3】(マゼンタメルトフラッシング顔料の製造)

樹脂-2を100部に対し、水分量30重量%のマゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド57:1)62部を加え、顔料製造例1の処理手順と同様に加えて加圧ニーダーで溶融・混練して水分を蒸発し、顔料含有量30重量%のマゼンタメルトフラッシング顔料を得た。

【0084】【顔料製造例4】(イエローメルトフラッシング顔料の製造)

樹脂-2を100部に対し、水分量30重量%のイエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー17)62部を加え、顔料製造例1の処理手順と同様に加えて加圧ニーダーで溶融・混練して水分を蒸発し、顔料含有量30重量%のイエローメルトフラッシング顔料を得た。

【0085】【顔料製造例5】(比較シアン顔料の製造)

樹脂-2を70部を加熱した加圧ニーダーで溶融した後、ブルー顔料(C. I. ピグメントブルー15:3、DIC社製KET BLUE)30部を徐々に添加し、全量添加した後、加圧しながら溶融混練し、冷却後、粗粉砕処理を行い、比較シアン顔料を得た。

【0086】実施例1

96部

4部

トナー中の平均分散顔料の円形相当径0.3 $\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合は0%であった。

【0087】実施例2

実施例1の樹脂-1の代りに樹脂-2を用い、実施例1に示した方法に従ってトナーを作製した。得られたトナ

(13)

特開平08-305083

一の粒度は、体積平均径 $d_{50}=7.4\mu\text{m}$ 、体積粒度分布 $d_{16}/d_{84}=1.7$ であった。トナー中の平均分散顔料の円形相当径 $0.3\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合は0%であった。

## 【0088】実施例3

実施例1の樹脂-1の代りに樹脂-3を用い、実施例1に示した方法に従ってトナーを作製した。得られたトナーの粒度は、体積平均径 $d_{50}=7.2\mu\text{m}$ 、体積粒度分布 $d_{16}/d_{84}=1.6$ であった。トナー中の平均分散顔料の円形相当径 $0.3\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合は0%であった。

## 【0089】実施例4

実施例1の樹脂-1の代りに樹脂-4を用い、実施例1に示した方法に従ってトナーを作製した。得られたトナーの粒度は、体積平均径 $d_{50}=7.3\mu\text{m}$ 、体積粒度分布 $d_{16}/d_{84}=1.7$ であった。トナー中の平均分散顔料の円形相当径 $0.3\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合は0%であった。

## 【0090】実施例5

実施例1の樹脂-1の代りに樹脂-5を用い、実施例1に示した方法に従ってトナーを作製した。得られたトナーの粒度は、体積平均径 $d_{50}=6.8\mu\text{m}$ 、体積粒度分布 $d_{16}/d_{84}=1.7$ であった。トナー中の平均分散顔料の円形相当径 $0.3\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合は0%であった。

## 【0091】比較例1

実施例1の樹脂-1の代りに比較樹脂-1を用い、実施例1に示した方法に従ってトナーを作製した。得られたトナーの粒度は、体積平均径 $d_{50}=7.3\mu\text{m}$ 、体積粒度分布 $d_{16}/d_{84}=1.6$ であった。トナー中の平均分散顔料の円形相当径 $0.3\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合は0%であった。

## 【0092】比較例2

実施例1の樹脂-1の代りに比較樹脂-2を用い、実施例1に示した方法に従ってトナーを作製した。得られたトナーの粒度は、体積平均径 $d_{50}=7.3\mu\text{m}$ 、体積粒度分布 $d_{16}/d_{84}=1.7$ であった。トナー中の平均分散顔料の円形相当径 $0.3\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合は0%であった。

## 【0093】比較例3

実施例1の樹脂-1の代りに比較樹脂-3を用い、実施例1に示した方法に従ってトナーを作製した。得られたトナーの粒度は、体積平均径 $d_{50}=7.0\mu\text{m}$ 、体積粒度分布 $d_{16}/d_{84}=1.7$ であった。トナー中の平均分散顔料の円形相当径 $0.3\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合は0%であった。

## 【0094】比較例4

実施例1の樹脂-1の代りに比較樹脂-4を用い、実施例1に示した方法に従ってトナーを作製した。得られたトナーの粒度は、体積平均径 $d_{50}=7.0\mu\text{m}$ 、体積粒度

分布 $d_{16}/d_{84}=1.7$ であった。トナー中の平均分散顔料の円形相当径 $0.3\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合は0%であった。

【0095】(クリス定着強度の評価) 上記のトナーに、外部添加剤としてシリカ微粉末(R812、日本アエロジル社製)を、トナー100部に対して0.6部、添加剤aをトナー100部に対して0.8部添加し、ヘンシェルミキサーで混合した。得られた外添トナー8部を、スチレン-メチルメタクリレートポリマーをコートしたフェライトキャリアと混合して現像剤を調整し、デジタルフルカラー改造機(Acolor、富士ゼロックス社製)で未定着のソリッドサンプルを作製した。その場合、ソリッドサンプルにおけるトナーの単位面積当たりの重量が $1.1\sim 1.2\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように調整した。使用した紙は、Acolor用定着紙であった。

【0096】定着方法は、Acolor用定着機を外し、加熱ロールの温度調整が可能に改造を加えたオフライン定着機を使用し、定着後のグロスが約40% (75-75度測定/3GM-260TYPE、村上色彩研究所製)になるように加熱ロール温度を調整し、定着像を得た。得られた定着サンプルを半分に軽く曲げた後、500g程度の荷重を有するロール(外径60mm)にて、一定スピードでこのサンプルの曲げた所の上を転がし、定着像の折り目のところを軽くウエスで擦り、像の欠落状態を観察した。評価は、下記判断基準に従って行った。

○: 折り目がつくが、像の欠落はないか、または、小さい。

△: 白い微かな折り目が断続的に少量見られる。

×: 白い帯状の折り目がはっきりと認められる。

【0097】(粉体特性の評価) トナー2gを目の開き $75\mu\text{m}$ のテストシーブにのせ、これを振動させながら、テストシーブの下部より吸引させながら、粉体の様子を観察した。評価は、下記判断基準により行った。

○: 流動性がよく、軽い振動で、トナーの全てが吸引される。

△: 凝集力はあるがダマの発生がなく、振動でトナーの全てが吸引される。

×: 凝集性が強く、振動させているとダマが発生し、強く振動させなければトナーが全て吸引されない。

## 【0098】(トナー製造性の評価)

粉碎性(粉碎圧力固定): 単位時間当りの粉碎処理量  
比較例2のトナーの粉碎性×分級得率を基準にしたときの比

○: 1.3倍以上

△: 1.1倍以上、1.3倍未満

×: 1.1倍未満

【0099】(トナー保管性の評価) 未外添のトナーを10g秤量し、50ccのビーカーに入れ、これを47℃/90%RHの定温/定湿の恒温チャンバーに20時

(14)

特開平08-305083

間放置した。その後、室温で5時間放置し、徐冷し、スパチュラーを使用し、凝集状態を観察した。評価は、下記判断基準により行った。

○: ブロッキングが見られず、未処理の状態に近い粉状である。

△: 若干ブロッキングが発生しているが、スパチュラーで押圧すると簡単に壊砕できる。粉体間の融着は見られない。

×: 強固なブロッキングが発生しており、スパチュラーで押圧しても粉状に壊砕できない。粉体間の融着が見られる。

【0100】(評価結果)

【表1】

評価サンプル	クリーン 定着強度	粉体 特性	トナー 製造性	トナー 保管性
実施例1	○	○	○	○
実施例2	○	△	△	○
実施例3	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○
比較例1	○	×	×	○
比較例2	○	○	×	×
比較例3	○	×	×	○
比較例4	×	○	△	△

【0101】実施例6

この実施例においては、外部添加剤を添加したトナー組成物を用いた現像剤について、外部添加剤の添加効果を評価した。

【トナー組成物1】実施例2のトナー100部に添加剤aを2.0部添加し、ヘンシェルミキサーにて混合し、トナー組成物1を得た。

【トナー組成物2】実施例2のトナー100部に添加剤bを2.0部添加し、ヘンシェルミキサーにて混合し、トナー組成物2を得た。

【トナー組成物3】実施例2のトナー100部に添加剤cを2.0部添加し、ヘンシェルミキサーにて混合し、トナー組成物3を得た。

【トナー組成物4】実施例2のトナー100部に添加剤dを4.0部添加し、ヘンシェルミキサーにて混合し、トナー組成物4を得た。

【トナー組成物5】実施例2のトナー100部に添加剤eを2.0部添加し、ヘンシェルミキサーにて混合し、トナー組成物5を得た。

【トナー組成物6】実施例2のトナー100部に添加剤fを2.0部添加し、ヘンシェルミキサーにて混合し、トナー組成物6を得た。

【トナー組成物7】実施例2のトナー100部に添加剤gを2.0部添加し、ヘンシェルミキサーにて混合し、トナー組成物7を得た。

【トナー組成物8】実施例2のトナー100部に疎水性

シリカ部粉末(R972、日本アエロジル社製)を2.0部添加し、ヘンシェルミキサーにて混合し、トナー組成物8を得た。

【0102】[現像剤の製造] キャリアとして、ステレン-メチルメタクリレート共重合体で被覆した粒子径約50 $\mu$ mのフェライト系キャリアを使用し、キャリア100部に対して、上記の各トナー組成物1~8を8部添加した。次いで、タンブラーミキサーで1分間混合し、得られた現像剤1~8を後記のコピーテストに供した。

これらの現像剤1~8について、電子写真複写機(A-color 630、富士ゼロックス社製)によってコピーテストを行い、高温高湿(30℃、85%RH)および低温低湿(10℃、15%RH)の環境下における帯電量、電荷分布および逆極性トナー量を測定した。また、各現像剤100部に対してトナー粒子1.7部を混合し、5秒後の上記各値を測定してトナーのアドミックス性を評価した。なお、帯電量は、CSG(チャージ・スペクトログラフ法)の画像解析による値であり、電荷分布は、電荷分布の累積積算の20%帯電量Q(20)と80%帯電量Q(80)の差を50%帯電量Q(50)で割った値で定義される。すなわち

電荷分布 =  $\{Q(80) - Q(20)\} / Q(50)$

【0103】各トナー組成物とキャリアを1分間混合した後の測定結果およびトナーのアドミックス性の評価結果をそれぞれ表2および3に示す。

【表2】

現像剤 No.	高温高湿			低温低湿		
	帯電量 ( $\mu$ C/g)	電荷 分布	逆極性 トナー量 (重量%)	帯電量 ( $\mu$ C/g)	電荷 分布	逆極性 トナー量 (重量%)
1	-15.0	0.5	0	-17.5	0.5	0
2	-15.0	0.5	0	-18.3	0.6	0
3	-13.0	0.5	0	-16.0	0.6	0
4	-17.0	0.5	0	-18.7	0.6	0
5	-14.3	0.5	0	-18.7	0.6	0
6	-6.8	0.6	0	-8.9	0.5	0
7	-12.6	1.0	0	-18.8	1.0	0
8	-14.2	0.9	5	-28.6	1.0	2

【0104】

【表3】

現像剤 No.	高温高湿			低温低湿		
	帯電量 ( $\mu$ C/g)	電荷 分布	逆極性 トナー量 (重量%)	帯電量 ( $\mu$ C/g)	電荷 分布	逆極性 トナー量 (重量%)
1	-13.5	0.6	0	-16.3	0.6	0
2	-15.3	0.6	0	-17.5	0.7	0
3	-12.4	0.6	0	-15.7	0.8	0
4	-14.0	0.6	0	-16.3	0.6	0
5	-13.2	0.6	0	-15.8	0.5	0
6	-5.2	0.7	0	-7.3	0.6	0
7	-11.3	0.7	5	-13.2	0.7	5
8	-12.3	0.9	15	-25.2	0.9	14

(15)

特開平08-305083

【0105】本発明において、トナー組成物1~5を使用した場合は、低温低湿および高温高湿下においても、帯電量がほとんど変化しなく、また、帯電量の分布も非常にシャープであった。また、これらのトナー組成物を用いて1万枚のコピーテストを行ったところ、トナー組成物3において僅かに機内汚れが見られたが、総じて環境の変動による画像濃度の変動や地汚れがなく、安定な画像が得られた。一方、表面処理を施したが、水可溶性成分量が0.30重量%である酸化チタンを外添したトナー組成物6は、帯電量が低く、若干地汚れが見られた。また、疎水性シリカを外添したトナー組成物8では、環境の変化による帯電量の変動が大きく、帯電量分布も広く、トナー追加時の帯電に時間がかかった。

【0106】乾式法で製造された酸化チタンに表面処理を施したものを外添したトナー組成物7では、帯電量の環境の変化は小さいがコピーテスト3,000枚程度で、環境により、若干の地汚れ、クラウドが見られた。

#### 【0107】実施例7

シアンメルトフラッシング顔料-aの16.7部と、樹脂-2の83.7部を予備混合した後、パンバリーミキサーで熔融混練し、次いで、冷却した後ジェットミルで

- ・ポリオキシエチレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (分子量300) 1.3モル
- ・ポリオキシプロピレン (2.2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (分子量326) 0.9モル
- ・テレフタル酸 (分子量166) 1.1モル
- ・フマル酸 (分子量116) 1.1モル

上記原料化合物を樹脂製造例1と同じ条件で反応させた。得られたポリエステル樹脂は、中間点ガラス転移温度 $T_{mg}$ が58℃、軟化点が100℃であり、重量平均分子量が8,500であった。

【0110】このポリエステル樹脂100部、シアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:3)5部、スチレン8部/アクリル酸2部/ポリエチレン100部の割合で重合させたグラフト変性ポリオレフィン5部を、予備混合した後、パンバリーミキサーで熔融混練し、次いで、冷却後ジェットミルで粉砕し、分級して顔料含有量4重量%の体積平均径 $d_{50}=5.3\mu m$ 、体積粒度分布 $d_{16}/d_{84}=1.6$ のシアントナーを得た。また、トナー中における平均分散顔料の円形相当径0.3 $\mu m$ 以上の粒子の割合は7%であった。このシアントナー100部に対し、外部添加剤として添加剤bを2部、添加剤eを3.0部添加し、ヘンシェルミキサーで混合して外添シアントナーを得た。この外添シアントナー10部を、スチレンメチルメタクリレートポリマーを被覆した粒径50 $\mu m$ のフェライトキャリア100部と混合してシアン現像剤を調製した。

【0111】(OHPコピーサンプルテスト) 実施例7のシアン現像剤および比較例5および6のシアン現像剤を、富士ゼロックス社製のAccolorデジタルフルカ

粉砕し、分級して顔料含有量4重量%の体積平均粒径 $d_{50}=5.5\mu m$ 、体積粒度分布 $d_{16}/d_{84}=1.6$ のシアントナーを得た。また、トナー中の平均分散顔料相当径0.3 $\mu m$ 以上の粒子の割合は0%であった。このシアントナー100部に対し、外部添加剤として添加剤bの2部と添加剤eの3.0部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合して外添シアントナーを得た。この外添シアントナー10部を、スチレンメチルメタクリレートポリマーを被覆したフェライトキャリア100部と混合してシアン現像剤を調製した。

#### 【0108】比較例5

比較シアン顔料の16.7部と、樹脂-2の83.3部とを予備混合した後、実施例7と同様の条件で処理し、顔料含有量4重量%の体積平均粒径 $d_{50}=5.7\mu m$ 、体積粒度分布 $d_{16}/d_{84}=1.6$ のシアントナーを得た。そして、このシアントナーを実施例7と同様に、外部添加剤を加えて外添シアントナーを得、さらに、実施例7と同様にキャリアと混合してシアン現像剤を調製した。また、トナー中における平均分散顔料の円形相当径0.3 $\mu m$ 以上の粒子の割合は3%であった。

#### 【0109】比較例6

ラー改造機を使用し、単色シアンモード/OHPモードで、ベタソリッド原稿を複写してOHPコピーサンプルを作成し、OHPで投影して両者の透明感と鮮やかさを比較した。その結果、実施例7のシアン現像剤は、高い透明感があり、色の鮮明度も高いものであった。一方、比較例5および6のシアン現像剤は、色が濁っており、鮮明度も実施例7のシアン現像剤に比べて劣るものであった。

#### 【0112】実施例8

マゼンタメルトフラッシング顔料(製造例3)の14部と、樹脂-2の86部とを予備混合した後、実施例7と同様の条件で処理し、顔料含有量4重量%で、体積平均粒径 $d_{50}=5.3\mu m$ 、体積粒度分布 $d_{16}/d_{84}=1.6$ のマゼンタトナーを得た。そして、このマゼンタトナーを実施例7と同様に、外部添加剤を加えて外添マゼンタトナーを得、さらに、実施例7と同様にキャリアと混合してマゼンタ現像剤を調製した。トナー中の平均分散顔料の円形相当径0.3 $\mu m$ 以上の粒子の割合は0%であった。

#### 【0113】実施例9

イエローメルトフラッシング顔料(製造例4)の16.7部と、樹脂-2の83.3部とを予備混合した後、実施例7と同様の条件で処理し、顔料含有量4重量%で、



(16)

特開平08-305083

体積平均粒径 $d_{50}=5.4\mu\text{m}$ 、体積粒度分布 $d_{16}/d_{84}=1.6$ のイエロートナーを得た。そして、このイエロートナーを実施例7と同様に、外部添加剤を加えて外添イエロートナーを得、さらに、実施例7と同様にキャリアと混合してイエロー現像剤を調製した。トナー中の平均分散顔料の円形相当径 $0.3\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合は0%であった。

#### 【0114】実施例10

カーボンブラック（一次粒子径 $48\text{nm}$ 、三酸化成製#25）4部と、樹脂-2の96部とをバンバリーミキサーで溶解混練し、冷却後、ジェット式微粉砕機で粉碎し、さらに分級機で粒度分布を揃え、体積平均粒径 $d_{50}=7.2\mu\text{m}$ 、体積粒度分布 $d_{16}/d_{84}=1.7$ のブラクトナーを得た。このブラクトナー100部に対し、添加剤bの1.4部と添加剤eの2部とを添加し、ヘンシェルミキサーで混合して外添ブラクトナーを得た。この外添ブラクトナー10部を、スチレンメチルメタクリレートポリマーを被覆下フェライトキャリア100部と混合してブラック現像剤を調製した。

#### 実施例11

実施例10（カーボンブラックの一次粒子径 $48\text{nm}$ ）の現像剤を富士ゼロックス社製Acolorデジタルフルカラー機に入れ、単色黒モードで、網点10%から80%までのグレイソリッド原稿を用いてコピーサンプルを作製した。

#### 【0115】比較例7

カーボンブラック（一次粒子径 $25\text{nm}$ 、キャボット社製、モーガルL）4部と、樹脂-1の96部とをバンバリーミキサーで溶解混練し、冷却後、ジェット式微粉砕機で粉碎し、さらに分級機で粒度分布を揃え、体積平均粒径 $d_{50}=7.3\mu\text{m}$ 、体積粒度分布 $d_{16}/d_{84}=1.6$ のブラクトナーを得た。そしてこのブラクトナーを実施例10と同様に、外部添加剤を加えて外添ブラクトナーを得、さらに、実施例10と同様にキャリアと混合してブラック現像剤を調製した。このブラック現像剤を富士ゼロックス社製Acolorデジタルフルカラー機に入れ、単色黒モードで、網点10%から80%までのグレイソリッド原稿を用いてコピーサンプルを作製した。

【0116】（色調およびグレイバランスの評価）比較例7のコピーサンプルは、実施例11に比べてA光源下での色調が赤茶色が強く、グレイバランスが悪かったが、実施例11のコピーサンプルは、A光源下でもC光源下でも色ズレがなく、グレイバランスの整った発色を得ることができ、非常にスッキリしたものであった。

#### 【0117】（カラートナーキット現像剤に比較評価）

フルカラー現像のために、実施例7、8、9、10のカラートナー現像剤を用いた。これらの組み合わせを、実施例カラートナーキット現像剤とした。上記、カラートナーキット現像剤をAcolor（富士ゼロックス社

製）に入れ、シアンカラートナー像、マゼンタカラートナー像、イエローカラートナー像および黒色トナー像を重ね、フルカラー画像を形成して画質安定性を評価した。チャートとして、絵/文字の入ったものを使用した。結果を表4に示す。

【0118】比較のためのカラートナーキット現像剤は、次のようにして調製し、上記と同様に画質安定性を評価した。結果を表4に示す。

【比較シアントナー】顔料製造例1の樹脂-2を比較樹脂-3に代え、同一条件にてシアンメルトフラッシング顔料を得た。得られた顔料と上記比較樹脂-3を用いて、実施例7と同様に、顔料含有量4重量%の体積平均粒径 $d_{50}=5.3\mu\text{m}$ 、体積粒度分布 $d_{16}/d_{84}=1.6$ のシアントナーを得た。また、トナー中の平均分散顔料の円形相当径 $0.3\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合は0%であった。

【比較マゼンタトナー】顔料製造例3の樹脂-2を比較樹脂-3に代え、同一条件にて、マゼンタメルトフラッシング顔料を得た。得られた顔料と比較樹脂-3を用いて、実施例8と同様に、顔料含有量4重量%体積平均粒径 $d_{50}=5.2\mu\text{m}$ 、体積粒度分布 $d_{16}/d_{84}=1.6$ のマゼンタトナーを得た。また、トナー中の平均分散顔料の円形相当径 $0.3\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合は0%であった。

【0119】【比較イエロートナー】顔料製造例4の樹脂-2を比較樹脂-3に代え、同一条件にて、イエローメルトフラッシング顔料を得た。得られた顔料と比較樹脂-3を用いて、実施例9と同様に、顔料含有量4重量%の体積平均粒径 $d_{50}=5.3\mu\text{m}$ 、体積粒度分布 $d_{16}/d_{84}=1.6$ のイエロートナーを得た。また、トナー中の平均分散顔料の円形相当径 $0.3\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合は0%であった。

【比較ブラクトナー】比較例3のトナーを用いた。

【0120】上記シアン、マゼンタ、イエロートナー各100部に対し、外部添加剤として、添加剤bの2部および添加剤eの3.0部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合して、それぞれ、シアン、マゼンタ、イエローの外添トナーを得た。また、上記ブラクトナー100部に対し、添加剤bの1.4部および添加剤eの2部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合して外添ブラクトナーを得た。これら4色の各外添トナー10部をスチレンメチルメタクリレート共重合体を被覆した $50\mu\text{m}$ のフェライトキャリア100部と混合して、比較例カラートナーキット現像剤を作製した。

#### 【0121】

#### 【表4】

	1万枚	2万枚	3万枚	5万枚
実施例カラートナーキット	○	○	○	○
比較例カラートナーキット	○	○	△	×

50

(17)

特開平06-305083

○：背景部のカブリなし。画質が安定している。  
△：背景部にカブリが若干見られるが、実用上問題なし。  
×：背景部のカブリがひどい。画質も部分的にカスレが見られる。

【0122】

【発明の効果】本発明の静電荷像現像用カラートナーおよび黒トナーは、上記の構成を採用することにより、透明性、色再現性、鮮明性、黒色階調の再現性、色調バランスに優れ、高い定着強度のフルカラーコピー画像を作成することができる。また、本発明の静電荷像現像用カラートナーおよび黒トナーを用いた現像剤は、環境安定性に優れ、ヒートローラ定着法に用いるのに適しており、また良好な画質のフルカラー画像を安定して形成することが可能である。また、本発明の静電荷像現像用カラートナーは、粉砕性、分級性に優れ、粉体流動性も良

好であるから、トナーの生産性を大幅に向上させることができる。さらに、上記した特定の酸化チタンを外添することにより、トナーの環境帯電安定性が向上し、長期にわたり、安定したフルカラーコピー画像を提供することが可能になる。

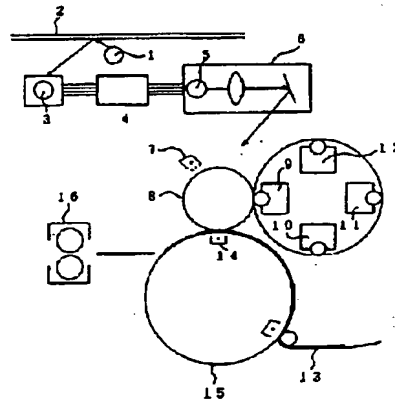
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のフルカラー画像形成方法に用いられる画像形成装置の概念図である。

【符号の説明】

1…照明、2…原稿、3…CCD、4…画像処理装置、5…半導体レーザー、6…光学系、7…帯電器、8…感光体、9…イエロー現像器、10…マゼンタ現像器、11…シアン現像器、12…黒色現像器、13…転写体、14…転写コロトロン、15…転写ドラム、16…加熱ロール定着器。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 鳥越 薫  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**